

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ МНОГОКАНАЛЬНОГО АНАЛИЗАТОРА ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ (МАЭС) В СПЕКТРАЛЬНОМ АНАЛИЗЕ

Шелпакова И.Р. Гаранин В.Г., Чанышева Т.А.  
Институт Неорганической Химии СО РАН  
630090, Новосибирск, пр.ак.Лаврентьева, 3.

Шелпакова Ирина Рудольфовна - заведующая лабораторией контроля чистоты полупроводниковых минералов ИНХ СО РАН, доктор химических наук. Область научных интересов: аналитическая химия высокочистых веществ, атомный спектральный анализ, твердотельная масс-спектрометрия. Автор более 120-ти научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах и 2-х монографий.

Гаранин Виктор Геннадьевич - аспирант ИНХ СО РАН. Область научных интересов: современные способы детектирования и обработки аналитических сигналов

Чанышева Тамара Алексеевна - научный сотрудник ИНХ СО РАН. Область научных интересов: спектральные и химико-спектральные методы определения низких концентраций элементов. Автор более 80-ти печатных работ.

*В работе рассмотрено применение многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) на основе фотодиодных линеек и проведено сопоставление аналоговых характеристик с фотодетекторской регистрацией.*

Новейшая аналитическая химия характеризуется широким использованием компьютеров (СОВАС - Computer Based Analytical Chemistry [1]), которые позволяют не только автоматизировать отдельные операции анализа и во много раз его ускорить, но и в полной мере использовать методы статистического подхода к оценке аналитического сигнала, построению и исследованию градуировочных зависимостей, накоплению и обработке данных.

Одно из условий успешного применения компьютеров - соответствующий способ регистрации аналитического сигнала.

В эмиссионном спектральном анализе еще в 60-е годы началось использование для регистрации спектров наряду с фотопластинкой фотоэлектронных умножителей (ФЭУ). Это дало возможность, непосредственно передавая сигнал в компьютер, ускорить процесс анализа и увеличило динамический диапазон регистрации полезного сигнала (от 2-х порядков величины до, по крайней мере, 5-ти). Однако по сравнению с фотопластинкой ФЭУ проигрывает в многоэлементности и возможности одновременно с аналитической линией регистрировать близлежащий спектральный фон (фон может быть зарегистрирован только в результате сканирования). Достоинства фотопластинки (регистрация спектра в широком спектральном диапазоне) и ФЭУ (чувствительность, возможность непосредственной передачи сигнала в компьютер, большой динамический диапазон) хорошо сочетаются в сравнительно новых детекторах излучения - твердотельных многоэлементных фотоприемниках - приборах с зарядовой связью (ПЗС, CCD) и фотодиодных приемниках (ФДП, PDA). При этом зарубежные фирмы (Perkin-Elmer, Thermo Jarrel Ash, Leco, BAIRD) пошли по пути создания новых приборных комплексов (источник возбуждения спектров - диспергирующие и оптические системы - система регистрации и обработки спектров). Это оборудование имеет высокую стоимость (100-200 тысяч долларов США) и у пользователя иногда возникают трудности при необходимости дополнить или применить к своим задачам поставляемое с приборами фирменное программное обеспечение.

В Новосибирске АО «ВМК-Оптоэлектроника» создан многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС), предназначенный для автоматизации и совершенствования существующего оборудования для спектрального анализа - спектрографов и квантометров [2]. МАЭС состоит из фотоприемного блока, включающего в себя набор термостатированных фотодиодных линеек, схему усиления, аналогово-цифровой преобразователь (АЦП) и схему передачи данных, интерфейс связи с персональным компьютером и

блока питания.

Фотоприемный блок МАЭС имеет фланец стандартной фотокассеты и устанавливается вместо нее на спектрографы (ДФС-8, ДФС-13, PGS-2, ИСП-30 и др.). В квантометры фотодиодные линейки устанавливаются вместо входных щелей ФЭУ. В приборном комплексе МАЭС может быть использован с разными источниками возбуждения спектров - дугой, искрой, индуктивносвязанной плазмой, тлеющим разрядом, дуговым плазматроном и др.

Последние модели кремниевых фотодиодных линеек содержат 2560 фотодиодов размером 12.5x1000 мкм. МАЭС может содержать от 1 до 10 таких линеек. Размер мертвой зоны между расположенными вплотную друг к другу линейками составляет не более 1 мм, что позволяет регистрировать практически весь спектр (потери <3-5%). В спектральном диапазоне 190-1100 нм фотодиоды имеют чувствительность, заметно превышающую чувствительность фотоэмульсии. В процессе регистрации спектра фототоки с диодов поступают в зарядовые интеграторы, накапливающие сигнал, пропорциональный освещенности и времени экспозиции, которое может меняться от 0.1 до 3 секунд. Далее сигнал поступает на высокоскоростное 16-ти разрядное АЦП и после преобразования из аналогового в цифровой вид передается в компьютер. Количество накоплений экспозиций ограничено только возможностями компьютера и особенностями методики анализа. Дополнительные технические характеристики:

габаритные размеры фотоблока	60x100x270 мм
габаритные размеры блока питания	100x100x200 мм
вес фотоблока	1.6 кг
вес блока питания	3.2 кг
питание от сети	220 В, 50 Гц
вынос фотоблока от компьютера	до 100 м

МАЭС полностью управляется программным пакетом «АТОМ», работающим в среде MS-Windows95 и предоставляющим аналитику широкий круг возможностей: визуализацию спектров и измерение интенсивностей спектральных линий, временную развертку спектров, построение градуировочных графиков и расчет концентраций, статистическую обработку результатов анализа и вывод данных в форме отчета, сохранение результатов и многое другое. Для построения градуировочных графиков, которые аппроксимируются полиномом 1-ой, 2-ой или 3-ей степени, используется метод наименьших квадратов.

На рис. 1 приведен общий вид дугового спектра железа, зарегистрированного с помощью МАЭС на спектрографе PGS-2 и отдельные участки этого спектра в большем масштабе.

Ниже приведены полученные нами в результате эксперимента некоторые аналитические характеристики комплекса PGS-2-МАЭС (или ИСП-28-МАЭС) - разрешающая способность, динами-

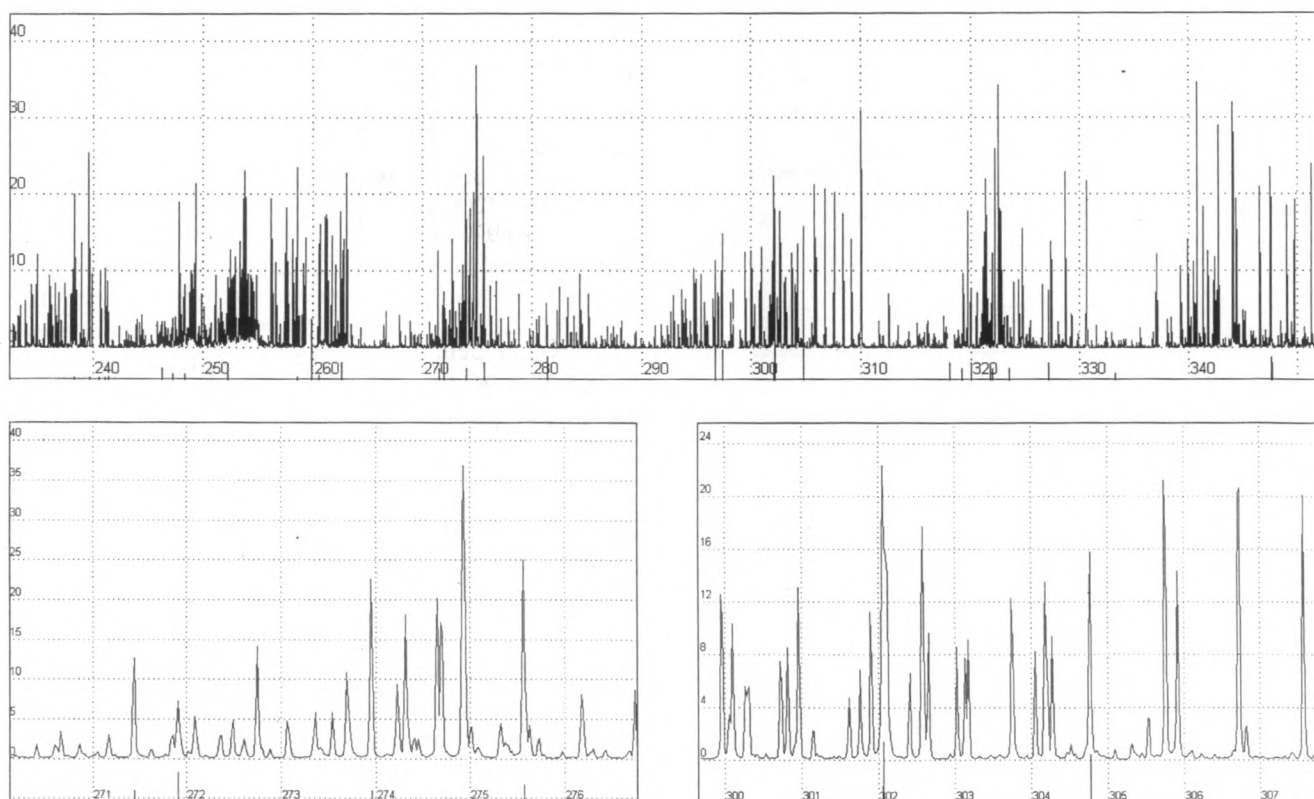


Рис.1 Спектр железа, зарегистрированный МАЭС.

ческий диапазон, погрешности регистрации и обработки спектров. Кроме того, на примере методики анализа графитового концентрата микропримесей с применением МАЭС рассчитаны пределы обнаружения элементов.

В связи с тем, что ширина регистрируемой спектральной линии превышает размер одного диода, при вычислении интенсивностей необходимо вовлекать в расчет несколько диодов. Программа автоматически выбирает заданное число диодов с максимальной интенсивностью в районе расположения линии. Величина сигнала одного диода  $i$  измеряется в процентах полной шкалы АЦП ( $2^{16}$  или 65536 отсчетов). Для спектрографа PGS-2 при ширине входной щели 20 мкм спектральная линия расположена на трех и более диодах в зависимости от интенсивности. Мы вычисляли интенсивность спектральной линии как сумму сигналов трех диодов.

Для учета спектрального фона слева и справа от линии выбирали участки спектра, наиболее полно отражающие интенсивность фона под измеряемой линией, свободные от мешающих линий. Сигналы диодов, расположенных на этих участках, усредняли, и полученное значение использовали в качестве значения фона под линией. На рис.2 показан пример выбора групп диодов для



Рис.2 Выбор фотодиодов для вычисления интенсивности спектральной линии. N - номер фотодиода.

вычисления интенсивности линии и фона. В общем случае интенсивность линии вычисляется по формуле:

$$I_{\text{л}} = \sum_{i=1}^l i_{\text{л}} + \phi - \frac{l}{m} \sum_{i=1}^m i_{\text{ф}}, \quad (1)$$

где  $l$  - число диодов, на которых расположена линия ( $i_{\text{л+ф}}$  - сигнал одного диода),  $m$  - число диодов, по которым ведется расчет фона ( $i_{\text{ф}}$  - сигнал одного диода). Известно, что учет фона под спектральной линией при фотографической регистрации спектра требует перевода измеренных почернений в интенсивности с помощью характеристической кривой фотопластинки. Это достаточно трудоемкая задача даже при использовании специальных таблиц [3], которые возможно ис-

пользовать только в области нормальных почернений фотоэмульсии, и автоматизированных систем обработки спектрограмм. Очевидно, что корректный учет величины  $I_{\text{ф}}$  под линией при работе с МАЭС существенно упрощается.

Важнейшая характеристика прибора для спектрального анализа - его разрешающая способность, которая определяется дисперсией и может быть ограничена шириной щели, дифракционными явлениями и геометрическими размерами приемника излучения (зерно фотоэмульсии, размер фотодиода). В табл. 1 приведены расчетные данные о диапазоне длин волн, попадающем на один фотодиод, для разных спектрографов без учета аппаратной функции.

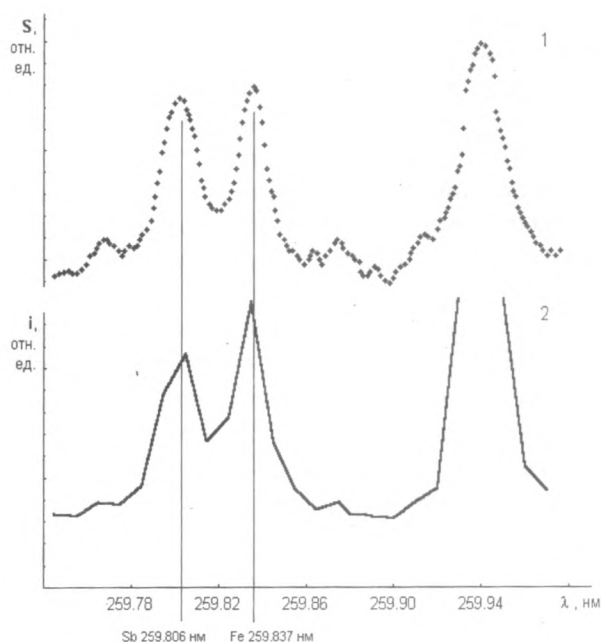
Таблица 1

Диапазон длин волн ( $\Delta\lambda$ ),  
попадающий на 1 фотодиод МАЭС (размер  
фотодиода 12.5 мкм)

Прибор	Обратная линейная дисперсия нм/мм	$\lambda$ , нм	$\Delta\lambda$ , нм
ДФС-8 решетка 1200 шт/мм решетка 600 шт/мм	0.6 1.2	200-1000 200-1000	0.008 0.015
ДФС-13 решетка 1200 шт/мм решетка 600 шт/мм	0.4 0.8	200-1000 200-1000	0.005 0.010
PGS-2 решетка 650 шт/мм	0.74	200-1000	0.009
ИСП-28, ИСП-30	0.39 1.35 3.15	200 300 400	0.005 0.017 0.040
ДФС-458 решетка 1800 шт/мм решетка 1200 шт/мм решетка 900 шт/мм	0.5 0.8 1.0	200-700 200-700 200-700	0.006 0.010 0.012

О разрешающей способности комплекса PGS-2-МАЭС (по сравнению PGS-2-фотопластинка) можно судить по рис. 3, где показаны дуговые спектры графитового порошка, содержащего по  $1 \cdot 10^{-3}$  % масс сурьмы и железа. На фотопластинке участок спектра с помощью сканирующего микрофотометра был переведен в форму, удобную для сравнения с данными МАЭС. Как видно из рисунка, для PGS-2 существенного различия между разрешающими способностями МАЭС и фотопластинки не наблюдается, в обоих случаях разрешение лучше 0.03 нм.

Обратная линейная дисперсия спектрографа PGS-2 составляет 0.74 нм/мм. При меньшей дисперсии, в частности, в длинноволновой области



**Рис.3** Участок дугового спектра графитового порошка, содержащего  $1 \cdot 10^{-3}\%$  масс. сурьмы и железа:

1 — денситограмма спектра, зарегистрированного на фотопластинке;

2 — спектр, зарегистрированный МАЭС.

спектра на призмённых приборах, именно линейные размеры фотодиодов могут ограничивать разрешающую способность приборного комплекса. Так, при работе на спектрографе ИСП-28 в спектрах графитового порошка линия Са 317.9 нм на фотопластинке разрешается с соседней молекулярной линией, а при работе с МАЭС разрешающей способности для этих линий недостаточно.

Погрешности измерения интенсивностей аналитических линий МАЭС тщательно проанализированы нами в [4]. Если не принимать во внимание ошибки, связанные с расшифровкой спектров и возможными промахами оператора, основными источниками этих погрешностей являются:

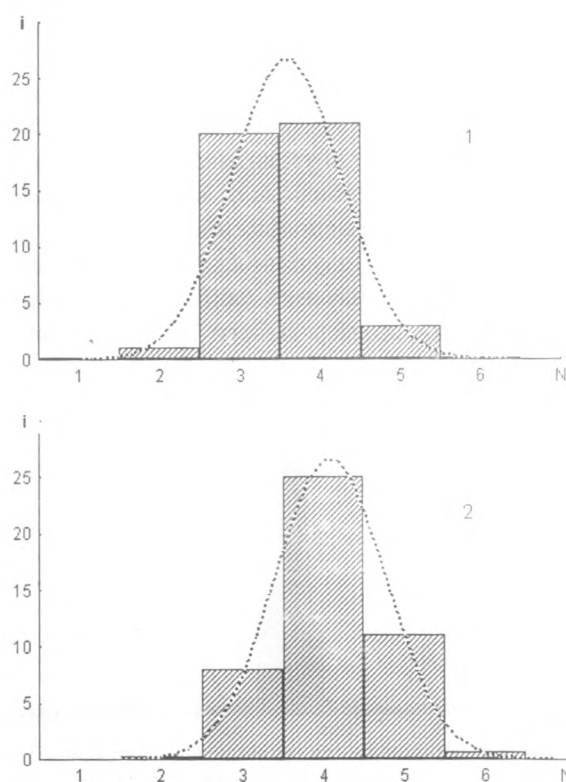
- внутренний шум фотодиодов;
- шум схемы усиления и преобразования сигналов фотодиодов;
- изменение температуры термостата, приводящее к изменению темного сигнала фотодиодов;
- дрейф спектров относительно диодов.

Первые два источника погрешностей мы объединили термином «шумы МАЭС».

Аддитивную случайную погрешность  $s_i$  измерения интенсивности линии, зависящую от шумов МАЭС, устанавливали с помощью относительно стабильного источника возбуждения спектров — лампы полого катода. В зависимости от режима работы МАЭС (время одного накопления, количество накоплений) значение величины этой погрешности составляет 0.005 - 0.05 относ.

Погрешность, связанная с возможными колебаниями темнового тока, компенсируется описанной выше методикой учета спектрального фона под линией.

В случае нестабильности температуры воздуха или при использовании таких источников возбуждения спектров, как дуга и плазмотрон, выделяющих большое количество тепла, обычно происходит изменение температуры деталей спектрографа. В таких случаях наблюдается температурный дрейф спектра относительно фотодиодов, особенно заметный на дифракционных спектрографах с большой длиной оптического пути. На рис. 4 в качестве примера показано, как может распределяться суммарная интенсивность спектральной линии по диодам при дрейфе спектра.



**Рис.4** Примеры возможного распределения интенсивности спектральной линии по фотодиодам, ..... — нормальное распределение интенсивности спектральной линии.

Относительная случайная погрешность  $s_{r,2}$ , связанная с этим эффектом, зависит от ширины линии относительно диодов и не превышает величины 0.004.

Дополнительный вклад в общую случайную погрешность измерения интенсивности спектральной линии при дрейфе спектра может вносить разная чувствительность фотодиодов. Разброс чувствительности соседних фотодиодов можно оценить, освещая кристаллы МАЭС белым светом и сравнивая сигналы соседних фотодиодов. Сравнение показало, что реально разница в



чувствительности соседних фотодиодов не превышает 1-2%, но мы, применив метод моделирования Монте-Карло, оценили величину погрешности и для случаев большей разницы - до 4%. Оказалось, что вклад разброса чувствительности фотодиодов ( $s_{r,3}$ ) в общую случайную погрешность измерения интенсивности линии не превышает 0.008.

Следует отметить, что температурный дрейф спектра может привести к систематическим погрешностям анализа, в том числе и из-за смещения или поворота градуировочного графика, если при регистрации спектров проб и образцов сравнения не применять рандомизацию. Решение о необходимости использовать рандомизацию принимается в зависимости от требований к точности анализа.

Общая случайная погрешность измерения интенсивности линии характеризуется значением  $s_r$ , которое вычисляется по формуле:

$$s_r = \sqrt{\frac{s_1^2}{I^2} + s_{r,2}^2 + s_{r,3}^2} \quad (2)$$

Результаты представлены на рис. 5.

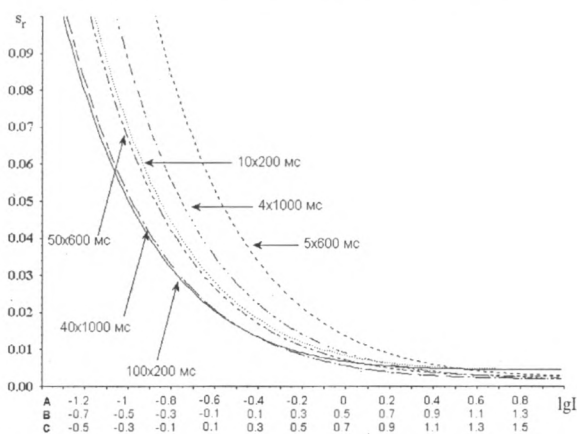


Рис. 5 Зависимость относительного стандартного отклонения  $s_r$ , характеризующего относительную случайную погрешность измерения интенсивности линии, от величины  $\lg I$  для разных режимов работы МАЭС.

При слабых интенсивностях величина относительной случайной погрешности регистрации и обработки спектральных линий МАЭС определяется шумами системы, при увеличении интенсивностей начинают проявляться вклады, связанные с разной чувствительностью диодов ( $s_{r,2}$ ) и изменением расположения линии относительно диодов ( $s_{r,3}$ ). При дальнейшем росте интенсивности относительная случайная погрешность измерения интенсивности линии определяется величиной  $s_r = \sqrt{s_{r,2}^2 + s_{r,3}^2}$  и в самом неблагоприятном случае ( $s_{r,2}=0.008$ ,  $s_{r,3}=0.004$ ) в пределах по крайней мере 2-х порядков величины (максимальное значение интенсивности линии, измеряемой на 3-х диодах, может достигать 200), не превышает 0.01. На

рисунке показаны зависимости этой погрешности от величины  $\lg I$  для разных режимов, рассчитанные по (2). Шкалы оси  $\lg I$  позволяют для одной и той же спектральной линии, зарегистрированной при рассмотренных режимах работы МАЭС, легко сравнивать погрешности измерения интенсивности.

Высокая чувствительность фотодиодов, в 30-50 раз превышающая чувствительность фотоэмульсии, позволяет наблюдать за процессами поступления элементов в зону возбуждения с разрешением во времени до 200 мс. Это дает возможность понять эффекты, наблюдаемые в практике анализа и правильно выбирать условия анализа. В качестве примера на рис. 6 показана зависимость интенсивности аналитических линий Be 233.527 нм, Au 267.595 нм и Pt 265.950 нм, а также линии Na 330.232 нм от времени горения дуги постоянного тока ( $I=10A$ ).

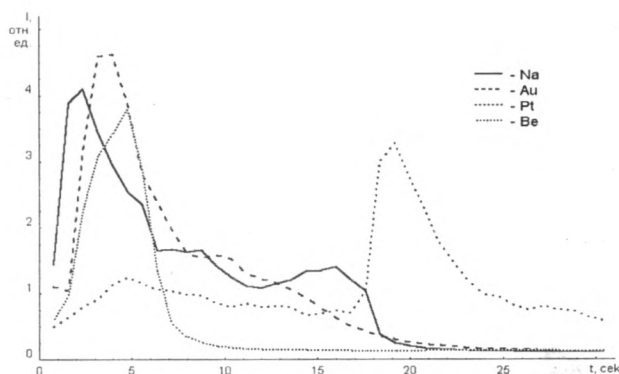


Рис. 6 Кривые испарения натрия, золота, платины и бериллия, зарегистрированные с разрешением во времени 0.8 с.

Примеси поступают в плазму дуги из графитового порошка, содержащего 4% NaCl. На рисунке хорошо виден рост интенсивности линии платины после практически полного испарения натрия. Большинство примесей, в отличие от платины, поступают в этих условиях в плазму дуги одновременно с натрием и для них время экспозиции ограничивается изменением характера звучания дуги после полного поступления в плазму натрия (18 сек).

Еще одним преимуществом МАЭС перед фотопластинкой является большой динамический диапазон измерения интенсивностей. При регистрации на фотопластинке прямолинейная часть градуировочных графиков, построенных в координатах  $\lg I$ - $\lg C$ , ограничена сверху насыщением фотоэмульсии и, как правило, не превышает 2-2.5 порядков величины  $I$ . При регистрации спектров с применением МАЭС линейный участок градуировочных графиков заметно больше (рис. 7).

Для оценки сходимости и правильности результатов анализа, полученных с применением МАЭС, использовали образцы ГСО-1 и ГСО-2, приготовленные из стандартного образца порошка

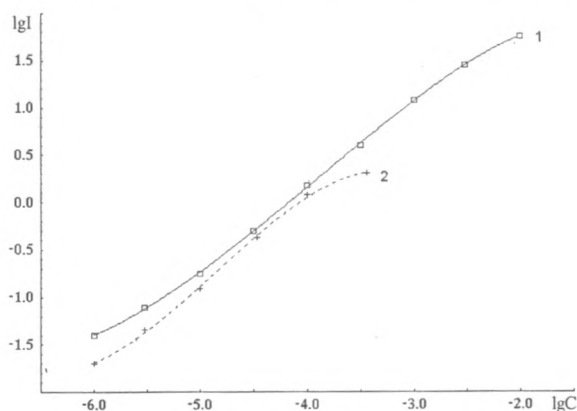


Рис. 7 Градуировочные графики, построенные для линии Ag 328.068 нм по образцам сравнения на основе графитового порошка, содержащего 0.5% NaCl:

1 — регистрация МАЭС,

2 — регистрация на фотопластинку.

графитового (СПГ-27пр, ГСО 2820-83) разбавлением его чистым графитовым порошком соответственно в 2 и 10 раз. Использовали приборный комплекс PGS-2-МАЭС, спектры возбуждали в дуге постоянного тока ( $I=10A$ ), носителем служил NaCl (4%). Спектр каждого образца регистрировали 10 раз. Результаты представлены в табл. 2, из которой видно, что величины, характеризующие правильность и сходимость полученных значений концентраций примесей, в большинстве случаев не превышают допустимых аттестованной методикой анализа с фотографической регистрацией спектров\*.

Важной характеристикой методик анализа является предел обнаружения примеси - минимальная концентрация ( $C_{\min}$ ), которая может быть зарегистрирована в пробе с заданной достоверностью, близкой к 100%. Значение этой характеристики особенно велико при оценке чистоты веществ, анализе экологических объектов, определении токсичных элементов в разных объектах. Имея в виду, что закону нормального распределения подчиняются не интенсивности аналитических линий, а их логарифмы [5], за минимальный аналитический сигнал  $I_{\min} = f(C_{\min})$  мы принимали величину, удовлетворяющую условию [6,7]:

$$\lg I_{\min} = \lg I_k + 2t_{n-1;0.95} \cdot S_{\lg I_k} \quad (3)$$

где  $I_k$  - сигнал контрольного опыта,  $S_{\lg I_k}$  - стандартное отклонение величины  $\lg I_k$ ,  $t_{n-1;0.95}$  - квантиль распределения Стьюдента для  $n$  параллельных значений  $\lg I_k$  и доверительной вероятности 0.95. В (3) принято, что  $S_{\lg I_k} = S_{\lg I_{\min}}$ .

При регистрации спектра МАЭС величину  $S_{\lg I_k}$ , наряду с флуктуациями, связанными с источником возбуждения спектров, определяют шумы МАЭС и эффекты, связанные с дрейфом спектра относительно фотодиодов. Последнее может вносить заметный вклад в величину  $S_{\lg I_k}$  в случае плохого разрешения аналитической линии и расположенной рядом молекулярной линии.

С целью экспериментальной оценки величин

Таблица 2

Сходимость и правильность результатов анализа

Примесь, $\lambda$ , нм	$C_{\text{АТТ}}$ , %масс	$C_{\text{Н,СР}}$ , %масс	$s_r$	$\frac{C_{\text{max}}}{C_{\text{min}}}$	$d$	$K_n$	$K_d$	$C_{\text{АТТ}}$ , %масс	$C_{\text{Н,СР}}$ , %масс	$s_r$	$\frac{C_{\text{max}}}{C_{\text{min}}}$	$d$	$K_n$	$K_d$
Ag 328.068	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$4.6 \cdot 10^{-5}$	0.08	1.3	1.4	1.08	1.15	$1 \cdot 10^{-5}$	$9.1 \cdot 10^{-6}$	0.10	1.4	1.4	1.10	1.16
Al 308.215	$2.7 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-4}$	0.08	1.25	1.8	1.14	1.25	$5 \cdot 10^{-5}$	$4.7 \cdot 10^{-5}$	0.13	1.4	2.3	1.13	1.34
B 249.773	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$	0.09	1.3	1.9	1.03	1.16	$1.0 \cdot 10^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	0.10	1.4	1.6	1.26	1.16
Bi 306.772	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	0.07	1.15	1.6	1.0	1.13	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$4.0 \cdot 10^{-4}$	0.12	1.5	1.4	1.24	1.13
Ca 315.887	$4.7 \cdot 10^{-3}$	$7.8 \cdot 10^{-3}$	0.10	1.4	1.9	1.67	1.27	$9.3 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	0.06	1.2	2.1	1.24	1.27
Co 242.49	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	0.07	1.3	1.4	1.02	1.13	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	0.10	1.3	1.6	1.21	1.13
Cr 283.563	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	0.08	1.2	1.3	1.05	1.21	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$	0.08	1.3	1.4	1.05	1.26
Cu 324.754	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-5}$	0.10	1.4	1.9	1.15	1.23	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$	0.10	1.4	2.5	1.15	1.28
Cu 327.396	$6.0 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-5}$	0.10	1.4	1.9	1.08	1.23	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$8.9 \cdot 10^{-6}$	0.08	1.3	2.5	1.24	1.28
Fe 302.064	$4.6 \cdot 10^{-3}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$	0.13	1.45	1.5	1.05	1.18	$9.1 \cdot 10^{-4}$	$8.2 \cdot 10^{-4}$	0.13	1.4	1.8	1.11	1.23
Mg 277.983	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	0.08	1.3	1.6	1.12	1.22	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^{-4}$	0.13	1.5	1.7	1.21	1.22
Mg 280.27	$2.3 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$	0.10	1.4	1.6	1.14	1.22	$4.6 \cdot 10^{-4}$	$5.5 \cdot 10^{-4}$	0.13	1.5	1.7	1.20	1.22
Ni 341.476	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$	0.12	1.45	1.4	1.08	1.16	$5.0 \cdot 10^{-4}$	$4.1 \cdot 10^{-4}$	0.09	1.3	1.6	1.21	1.22
Pb 280.2	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	0.09	1.3	1.3	1.11	1.14	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$4.9 \cdot 10^{-4}$	0.10	1.4	1.4	1.05	1.21
Pb 283.307	$2.6 \cdot 10^{-3}$	$2.5 \cdot 10^{-3}$	0.05	1.15	1.3	1.04	1.14	$5.1 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	0.12	1.4	1.4	1.12	1.21
Si 251.612	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^{-3}$	0.06	1.2	2.4	1.20	1.36	$4.8 \cdot 10^{-4}$	$5.8 \cdot 10^{-4}$	0.12	1.4	2.8	1.21	1.42

$C_{\text{АТТ}}$  — аттестованное значение концентрации;  $C_{\text{Н,СР}}$  — среднее значение найденной концентрации;

$C_{\text{max}}/C_{\text{min}}$  — отношение максимальной и минимальной найденных концентраций из 10 параллельных определений,  $d$  — допускаемое методикой значение этой величины;  $K_n = C_{\text{АТТ}} / C_{\text{Н,СР}}$  или  $K = C_{\text{Н,СР}} / C_{\text{АТТ}}$  ( $K \geq 1$ ),  $K_d$  — допускаемое методикой значение этой величины.

\* - Имеется в виду методика ЛКЧ-1 «Методика количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа. Графитовый порошок. Определение примесей.», разработанная и аттестованная в Лаборатории контроля чистоты полупроводниковых материалов Института неорганической химии СО РАН.

Таблица 3

Сопоставление пределов обнаружения  
нераспространенных примесей в графитовом порошке  
при регистрации спектров МАЭС (1)  
и фотопластинкой (2)

Примесь, $\lambda$ , нм	$C_{min}$	
	(1)	(2)
Zn 213.856	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cd 228.802	$4.0 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Ba 233.527	$3.8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Be 234.861	$9.4 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
As 234.984	$4.0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Te 238.576	$9.9 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Co 242.490	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$
Sc 255.240	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Sb 259.806	$3.7 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Hf 263.870	$7.5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ge 265.118	$6.1 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Pt 265.950	$2.6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Au 267.595	$3.5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Tl 276.787	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Mn 280.106	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Pb 283.307	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Sn 283.999	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cr 284.324	$9.9 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Nb 288.320	$8.4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Ga 294.364	$3.3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Ni 301.200	$3.4 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Bi 306.772	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
Ti 308.803	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Mo 317.035	$6.1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
V 318.400	$9.8 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Y 321.670	$6.6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Cu 324.754	$1.5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$
In 325.609	$6.0 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$
La 333.750	$2.9 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Pd 342.124	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Zr 343.823	$4.6 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$

$C_{min}$ , получаемых при работе с МАЭС, и сопоставления их с данными, полученными при фотографической регистрации, в качестве модельной взяли методику анализа графитового концентрата микропримесей (концентрат получается в результате отделения матрицы высокочистых веществ от примесей экстракцией или отгонкой). Использовали образцы сравнения (ОС) на основе графитового порошка, содержащего 0.5% NaCl, с концентрациями примесей от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-2}$  % масс. Для контрольного опыта (к.о.) в фторопластовых чашках на навеске графитового порошка марки ОСЧ-8-4 выпаривали раствор NaCl так, чтобы концентрация NaCl в графитовом порошке составляла 0.5%. Согласно методике спектры возбуждаются при следующих условиях:

- источник возбуждения спектров - дуга постоянного тока, 8 А.
- электроды - графитовые, анод с размером кратера 3x4 мм, катод заточен на конус;
- навеска к.о. и ОС - 20 мг;
- время экспозиции - 8 сек.

Спектры регистрировали на спектрографе ИСП-28 с двухлинзовой системой освещения щели; ширина щели 15 мкм.

Рабочие параметры МАЭС:

- синхронное управление (одновременный запуск) МАЭС и генератора дуги;
- время экспозиции - 40 накоплений по 200 мс;
- место измерения фона и интенсивности для каждой линии задавалось индивидуально с учетом спектрального окружения.

При фотографической регистрации для получения нормально экспонированной спектрограммы использовали фотопластинки Q-2 Ilford или УФШ-2 до 225 нм, тип II от 225 до 300 нм, тип I от 300 нм до 330 нм и изопанхром от 330 нм.

Эти условия как при фотографической регистрации, так и при работе с МАЭС являются компромиссными для 20-30 микропримесей и для каждой примеси, вообще говоря, могут быть оптимизированы.

В табл. 3 найденные по (3) значения  $C_{min}$  при работе с МАЭС сопоставлены с ориентировочными величинами  $C_{min}$ , полученными при фотографической регистрации при тех же условиях возбуждения спектров. Обсуждая данные табл. 3 необходимо иметь в виду, что при расчете величин  $C_{min}$  было принято достаточно грубое допущение о равенстве  $s_{lgIk}$  и  $s_{lgImin}$ . Эти величины могут существенно различаться, в частности, из-за разной природы линейчатого и непрерывного спектров. С другой стороны, не учтены погрешности построения градуировочных графиков и временные флуктуации параметров методики. Поэтому найденные пределы обнаружения приме-

сей можно рассматривать лишь как оценочные и расхождения в два раза считать незначимыми.

Таким образом, могут быть выбраны условия, при которых по объему получаемой информации МАЭС во всяком случае не уступает фотопластинке, давая возможность получать эту информацию in-situ.

Атомно-эмиссионный спектральный анализ благодаря своей многоэлементности и низким пределам обнаружения элементов широко используется для контроля производства и характеристики готовой продукции в разных сферах деятельности, особенно в металлургической, металлообрабатывающей и машиностроительной

промышленности, в геологии, при обогащении руд полезных ископаемых и, на наш взгляд, совершенно недостаточно - для анализа вод и других экологических объектов [8]. Заметим, что до настоящего времени в лабораториях спектрального анализа до сих пор используется, наряду с ФЭУ, регистрация спектров на фотопластинки. Применение для регистрации и обработки спектров МАЭС переводит отечественные приборы для спектрального анализа на новый, современный уровень и преобразует их во вполне сопоставимые по возможностям с более дорогими приборами ведущих зарубежных приборостроительных фирм.

#### ЛИТЕРАТУРА

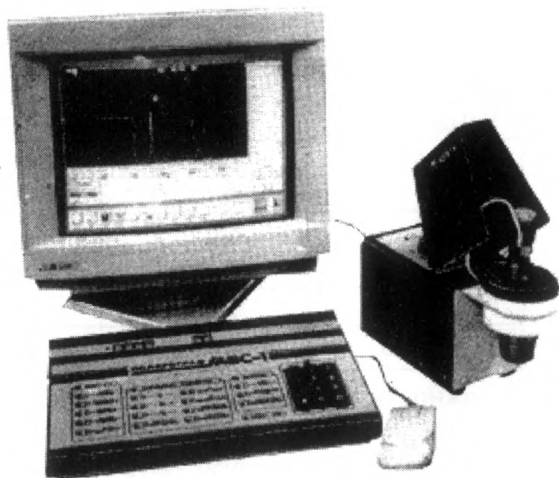
1. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. // Ж.аналит.химии. 1996. Т.51. №1. С.6.

2. Заксас Б.И., Корякин А.Б., Лабузов В.А. и др. // Заводск. лаборатория. 1994. Т.60. №9. С.20.  
3. ГОСТ 13637.1-93. Галлий. Атомно-эмиссионный метод определения алюминия, висмута железа, кремния, магния, марганца, меди, никеля, олова, свинца, хрома и цинка. Обязательное приложение. М: изд-во стандартов 1996. С.14  
4. Гаранин В.Г., Шелпакова И.Р. // Заводск. лаборатория. 1998. Т.64 (в печати).  
5. Зильберштейн Х.И., Легеза С.С. // Ж.аналит.химии. 1974. Т.29. №5. С.1035.  
6. Спектральный анализ чистых веществ/ под ред. Х.И.Зильберштейна. Л.:Химия, 1971. С.10.  
7. Юделевич И.Г., Буянова Л.М., Шелпакова И.Р. Химико-спектральный анализ веществ высокой чистоты. - Новосибирск: Наука, 1980. С.22.  
8. Государственный реестр методик, допущенных для Государственного экологического контроля (ПНДФ). Количественный химический анализ вод ( по состоянию на 1.03.96 г.).

\* \* \* \* \*



**ВОЛЬТА**  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
ФИРМА



Приборы для аналитического  
контроля природных  
промышленных и сточных вод,  
пищевых продуктов,  
газовых сред -

производство, реализация,  
методическое обеспечение,  
гарантийное обслуживание

198020, Санкт-Петербург, наб.Обводного кан.,150  
«Химаналит», НТФ «Вольта»  
тел. (812) 186-72-89, тел./факс (812) 186-65-89  
E-mail: volta@infopro.spb.su